

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-145518

(43)Date of publication of application : 28.05.1999

(51)Int.Cl.

H01L 33/00
H01L 29/43
H01S 3/18
// H01L 21/205

(21)Application number : 09-330944

(71)Applicant : TOYODA GOSEI CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1997

(72)Inventor : ITO JUN

SHIBATA NAOKI

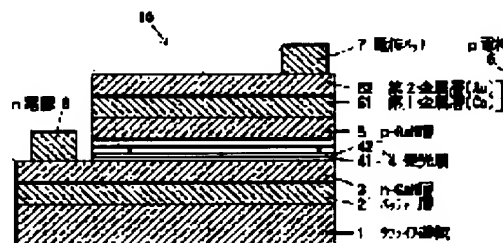
KAMIMURA TOSHIYA

(54) MANUFACTURE OF GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the thermal damages into a semiconductor layer through heat treatment at a high temperature to a semiconductor, as well as the deterioration of the surface morphology by reducing the temperature of the heat treatment.

SOLUTION: A buffer layer 2 consisting of AlN, an Si-doped n-type GaN layer 3, a light-emitting layer 4 having a multiple quantum well structure, in which barrier layers 41 composed of GaN and well layers 42 made up of Ga_{0.8}In_{0.2}N are laminated alternately, and a p-type GaN layer 5 are laminated and formed successively on a sapphire substrate 1. A Co metal thin-film is formed onto the layer 5, the resistance of the layer 5 is lowered by heat treatment, and the metal thin-film is removed. A light-transmitting (p)-type electrode 6 consisting of a first metal layer 61 composed of Co and a second metal layer 62 made up of Au and an electrode pad 7 are formed successively onto the p-type layer 5, and an (n) electrode 8,



consisting of V and Al or an Al alloy is formed onto the n-type layers 3. The first metal layer 61 formed onto the p-type layer 5 is composed of Co which is easily oxidized, oxidized Co extracts hydrogen from the p-type layer 5 at heat treatment to generate a reducing reaction, reduced Co is oxidized again by conducting heat treatment in an O₂ atmosphere, and hydrogen is extracted from the p-type layer 5. In this way, a change into a p-type of the p-type layer 5 is promoted, and the temperature of heat treatment can be lowered.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-145518

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

29/43

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

H 0 1 L 21/205

// H 0 1 L 21/205

29/46

H

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-330944

(22) 出願日

平成9年(1997)11月13日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地

(72) 発明者 伊藤 潤

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 柴田 直樹

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 上村 俊也

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1
番地 豊田合成株式会社内

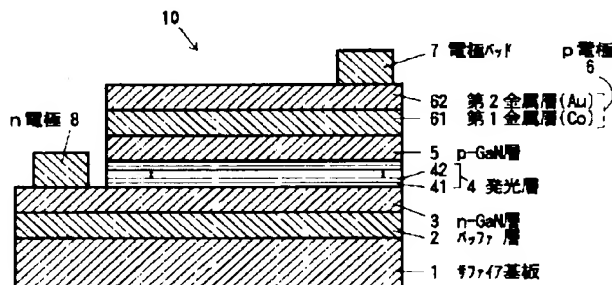
(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 熱処理温度を低減させること。

【解決手段】 サファイア基板1上にはAlNから成るバッファ層2、Siドープのn型Ga_{0.4}N層3、Ga_{0.4}Nから成るバリア層41とGa_{0.4}Nから成る井戸層42とが交互に積層された多重量子井戸構造の発光層4及びp型Ga_{0.4}N層5が順次積層形成されている。その後、Co金属薄膜を層5の上に形成して熱処理して層5を低抵抗化し、その金属薄膜を除去した。そして、p型層5上にはCoから成る第1金属層61と、Auから成る第2金属層62との透光性のp電極6と電極パッド7とを順次形成し、n型層3上には、VとAl又はAl合金から成るn電極8を形成した。p型層5上に形成された第1金属層61は酸化しやすいCoから成り、酸化したCoは熱処理時にp型層5から水素を引き抜いて還元反応を生じ、熱処理を0₂雰囲気で行うことで、還元されたCoが再び酸化されてp型層5から水素を引き抜く。このようにして、p型層5のp型化が促進され、熱処理温度を低減できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p型の窒化ガリウム系化合物半導体を製造する方法において、

アクセプタイ純物の添加された窒化ガリウム系化合物半導体の表面に金属から成る薄膜を形成した後、熱処理をすることで低抵抗p型半導体を得ることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項2】 前記熱処理は、少なくとも酸素(O)を含む雰囲気中で行われることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項3】 前記金属は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)及び金(Au)のうち少なくとも1種より成ることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項4】 前記薄膜は、5～3000Åの膜厚に形成されたことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【請求項5】 前記熱処理の後に、前記薄膜を除去した後に電極を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、窒化ガリウム(GaN)系化合物半導体の製造方法において、特に、低抵抗なp型層を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、短波長発光デバイス材料として用いられるGaNをp型化する方法としては、例えばマグネシウム(Mg)などのp型不純物をドーピングしたGaNに対して、電子線照射処理又は酸素雰囲気中で熱処理する方法が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 通常、アクセプタイ純物をドーピングしただけのGaNでは、p型不純物原子と水素原子とが結合しているために、p型不純物原子がアクセプタとして機能せず、このp型不純物原子をアクセプタとして機能させるためには、熱処理温度を700℃以上の高温にしてp型不純物原子と水素原子とを解離させる必要がある。半導体に対する高温の熱処理は半導体層内部への熱的ダメージを与えると同時に表面モフォロジーの悪化を招くため、熱処理温度の低温化が求められている。

【0004】 従って、本発明の目的は、熱処理の低温化を実現することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために、請求項1に記載の手段によれば、p型のGaN系化合物半導体を製造する方法において、アクセプタ不純物の添加されたGaN系化合物半導体の表面に金属から成る

薄膜を形成した後、熱処理を行う。これにより、薄膜を構成する金属原子が、熱処理時にアクセプタイ純物の添加されたGaN系化合物半導体中の水素を引き抜いて還元反応を起こすため、不純物がアクセプタとして機能し、GaN系化合物半導体中のp型化が促進され、内部までp型化でき、低抵抗なp型半導体を得ることができる。又、熱処理の低温化が可能となり、高温域での表面モフォロジーの劣化を防止できる。

【0006】 請求項2に記載の手段によれば、少なくとも酸素(O)を含む雰囲気中で熱処理が行われることにより、GaN中から引き抜かれたHと酸化された金属とが反応しH₂Oのような形でHを気相中へ逃がすことによって金属原子が還元されるが、この金属原子が雰囲気中の酸素により再び酸化されて水素引き抜き反応を生じさせることが可能になるので、低抵抗化がより促進される。結果的に、熱処理をより低温で行うことができる。

尚、ここでいう酸素を含む雰囲気とは、例えばO₂、O₃、CO、CO₂、NO、N₂O、NO₂、又は、H₂Oの少なくとも1種又はこれらの混合ガス、又は、O₂、O₃、CO、CO₂、N₂O、N₂O、NO₂、又は、H₂Oの少なくとも1種と不活性ガスとの混合ガス、又は、O₂、O₃、CO、CO₂、NO、N₂O、NO₂、又は、H₂Oの混合ガスと不活性ガスとの混合ガス等を用いることをいう。

【0007】 請求項3に記載の手段によれば、薄膜を構成する金属は、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)、パラジウム(Pd)、マンガン(Mn)、バナジウム(V)及び金(Au)のうち少なくとも1種より成ることにより、請求項2に記載の手段を具体的に実現できる。

【0008】 請求項4に記載の手段によれば、薄膜が5～3000Åの膜厚に形成されることにより、GaN系化合物半導体を効果的に低抵抗化できる。

【0009】 又、請求項5に記載の手段によれば、熱処理の後に、金属薄膜を除去し、GaN上に電極が形成されることにより、アロイ温度を最適化できるので駆動電圧を低下することができる。

【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1は、サファイア基板1上に形成されたGaN系化合物半導体発光素子10の断面構成を示した模式図である。サファイア基板1の上にはAlNから成る膜厚約25nmのバッファ層2が設けられ、その上にSiドーパの膜厚約4μmのn型GaN層3が形成されている。このn型GaN層3の上には膜厚約35ÅのGaNから成るバリア層4-1と膜厚約35ÅのGa_{0.9}In_{0.1}Nから成る井戸層4-2とが交互に積層された多重量子井戸構造(MQW)の発光層4が形成されている。バリア層4-1は6層、井戸層4-2は5層である。発光層4の上には膜厚約250nmのp型GaN層5が形成されている。p型GaN層5の上には金属蒸着による膜厚約15ÅのCoから成る第1金

属層6-1と、膜厚約60ÅのAuから成る第2金属層6-2とが順次積層され、この第1金属層6-1と第2金属層6-2とで透光性のp電極6が構成されている。このp電極6上の所定領域に、CoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金から成る膜厚約1.5 μmの電極ハット7が形成されている。又、n型GaN層3上には、膜厚約200Åのバナジウム(V)と膜厚約1.8 μmのアルミニウム(Al)又はAl合金で構成されたn電極8が形成されている。

【0011】次に、この発光素子10の製造方法について説明する。上記発光素子10は、有機金属気相成長法(以下「MOVPE」と略す)による気相成長により製造された。用いられたガスは、アンモニア(NH₃)、キャリアガス(H₂, N₂)、トリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインシウム(In(CH₃)₃) (以下「TMI」と記す)、シラン(SiH₄)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C₅H₅)₂) (以下「CP₂Mg」と記す)である。

【0012】まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とした単結晶のサファイア基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH₂を流速2liter/分で約30分間反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1をベーキングした。次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMAを1.8×10⁻³モル/分で供給してAlNのバッファ層2を約25nmの膜厚に形成した。

【0013】次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、N₂又はH₂を10liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを1.12×10⁻³モル/分、TMAを0.47×10⁻³モル/分、H₂ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを5×10⁻³モル/分で供給して、膜厚約4 μm、電子濃度1×10¹⁷/cm³、シリコン濃度2×10¹⁸/cm³のn型GaN層3を形成した。上記のn型GaN層3を形成した後、続いて、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを2.0×10⁻³モル/分で供給して、膜厚約35ÅのGa_{0.5}In_{0.5}Nから成る井戸層4-2を形成した。さらに、バリア層4-1と井戸層4-2を同一条件で5周期形成し、その上にGa_{0.5}In_{0.5}Nから成るバリア層4-1を形成した。このようにして5周期のMQW構造の発光層4を形成した。

【0014】次に、サファイア基板1の温度を1100℃に保持し、N₂又はH₂を20liter/分、NH₃を10liter/分、TMGを1.12×10⁻³モル/分、CP₂Mgを2×10⁻³モル/分で供給して、膜厚約250nm、濃度5×10¹⁷/cm³のMgをドーパしたp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5を形成した。そのp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5上にCoを厚さ100 Å(真空度10⁻⁴Paオーターで蒸着)に形成し、その後0.1Paを供給し、圧力10Pa、約650℃で6分程度加熱した。次にCoを硝酸系エッチング液で除去し

た。次に、p型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5上にエッチングマスクを形成し、所定領域のマスクを除去して、マスクで覆われていない部分のp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5、発光層4及びn型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3の一部を塩素を含むガスによる反応性イオンエッチングによりエッチングして、n型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3の表面を露出させた。次に、以下の手順で、n型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3に対するn電極8とp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5に対する透光性のp電極6とを形成した。

【0015】(1) フォトリソ resistを塗布し、フォトリソグラフィによりn型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3の露出面上の所定領域に窓を形成して、10⁻⁴Paオーター以下の高真空中に排気した後、膜厚約200Åのバナジウム(V)と膜厚約1.8 μmのAlを蒸着した。次に、フォトリソ resistを除去する。これによりn型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3の露出面上にn電極8が形成される。

(2) 次に、表面上にフォトリソ resistを一様に塗布して、フォトリソグラフィにより、p型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5の上面のフォトリソ resistを除去して、窓部を形成する。

(3) 蒸着装置にて、フォトリソ resist及び露出させたp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5上に、10⁻⁴Paオーター以下の高真空中に排気した後、膜厚約15ÅのCoを成膜させて、第1金属層6-1を形成する。

(4) 続いて、第1金属層6-1の上に膜厚約60ÅのAuを成膜させて、第2金属層6-2を形成する。

【0016】(5) 次に、試料を蒸着装置から取り出し、リフトオフ法によりフォトリソ resist上に堆積したCo、Auを除去する。

(6) 次に、透光性のp電極6上の一部にボンディング用の電極ハット7を形成するために、フォトリソ resistを一様に塗布して、その電極ハット7の形成部分のフォトリソ resistに窓を開ける。次に、CoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金を膜厚1.5 μm程度に、蒸着により成膜させ、(5)の工程と同様に、リフトオフ法により、フォトリソ resist上に堆積したCoもしくはNiとAu、Al、又はそれらの合金から成る膜を除去して、電極ハット7を形成する。

(7) その後、試料雰囲気真空ポンプで排気し、0.1Paを供給して圧力3Paとし、その状態で雰囲気温度を約550℃にして、3分程度、加熱し、p型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5と第1金属層6-1と第2金属層6-2との合金化処理、n電極8とn型Ga_{0.5}In_{0.5}N層3との合金化処理を行った。

【0017】上記方法により得られた発光素子10は、従来に比較して低温(約650℃)でp型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5の低抵抗化ができ、電極との合金化処理を最適温度の約550℃で行うことにより、従来に比較して駆動電圧を低減することが可能となった。

【0018】図2は、キャリア濃度及び導電率を測定するために用いたサファイア基板1である。サファイア基板1には、図1の構成と同じ組成から成るバッファ層2、p型Ga_{0.5}In_{0.5}N層5が形成されている。層5にCo金属を100 Åの厚さに形成し、各温度にて6分間熱処理を行った後、

王水で処理して金属層を除去し、四隅に膜厚約3000Åのニッケル(Ni)9を蒸着して、測定を行った。又、比較対象のために金属層を設けずに同様に処理した場合についても測定した。

【0019】図3は、図2のサンプル20を用いて、熱処理温度とキャリア濃度との関係を示した特性図である。この図では、○印及び●印が熱処理時に金属層を設けた場合の結果を示し、□印及び■印が熱処理時に金属層を設けない場合を示している。これにより、金属層を設けて熱処理することによって、キャリア濃度が高まり、p型化が促進されることがわかる。これは、金属層が、熱処理時にp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるためにp型GaN層5の低抵抗化が促進されるためである。又、金属層を設けた結果のうち○印が、 O_2 雰囲気中で熱処理を行った結果を示し、●印が N_2 雰囲気中で熱処理を行った結果を示すが、 O_2 雰囲気中で熱処理を行う方が、 N_2 雰囲気中で行うよりキャリア濃度が高い、即ちp型化が促進されていることがわかる。 O_2 雰囲気中で約550℃の熱処理により約 $1 \times 10^{17}/cm^3$ のキャリア濃度が得られ、約500℃の熱処理では約 $1 \times 10^{15}/cm^3$ のキャリア濃度が得られる。これは、 O_2 雰囲気中で熱処理することにより、前述の酸化還元反応によりp型GaN層5から水素を引き抜いて連続した酸化還元反応によって、p型GaN層5の低抵抗化が促進されるからである。よって、 O_2 雰囲気を用いることにより、約650℃の熱処理で $1 \times 10^{17}/cm^3$ と最も高いキャリア濃度を得ることが可能である。一方、その他の場合は更なる高温条件が必要とされ、キャリア濃度は、金属層形成後に O_2 雰囲気中で熱処理した場合のキャリア濃度まで到達しなかった。

【0020】図4は、図2のサンプル20を用いて、熱処理温度と導電率との関係を示した特性図である。図中の○印、●印及び■印は、図3と同じ条件で得られた結果を示している。図3と同様な図4に示す特性が得られた。即ち、金属層が、熱処理時にp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるためにp型GaN層5の低抵抗化が促進されるので、金属層を設けない場合より、金属層を設けた場合の方が高い導電率を得られる。又、 O_2 雰囲気中で熱処理することにより、還元された金属が熱処理時に再び酸化されてp型GaN層5から水素を引き抜いて還元反応を生じるために、p型GaN層5の低抵抗化が促進されるので、 N_2 雰囲気中で熱処理を行う場合よりさらに高い導電率を得られる。図4より、約 $1 \times 10^{-3} \Omega cm$ 以上の高い導電率を得るには、 O_2 雰囲気を用いれば約550℃で熱処理すればよく、約650℃で熱処理すれば最も高い導電率に達する。以上のことから、約600℃以上の温度、望ましくは650℃で熱処理することで低抵抗p型半導体が得られることがわかる。

【0021】上記図3及び図4は、金属層をCoで構成したときの特性を示したものであるが、他のCo、Au、Ni、Cu、Pd、Mn等の単層構造又はこれらの積層構造を用いた

場合も同様であった。これは、p型GaN層5上に前述の各種の金属層を設けて熱処理することで、p型GaN層5中の水素が金属層に吸着されるので、低抵抗化が促進されるためである。さらに、 O_2 雰囲気中で熱処理することで、金属層が酸化され、その酸化された金属層がさらに水素を吸着してGaN層5の低抵抗化を促進するので、金属層に酸化性金属を用いれば効果的である。

【0022】上記実施例では、p電極6の形成後の熱処理において、10Paの O_2 ガス雰囲気を用いたが、 O_2 ガスの圧力はこれ以上であっても十分な効果を発揮する。又、p電極6の形成後の熱処理において、 N_2 ガスに対して1%の O_2 ガスを含ませ、その O_2 ガスの分圧を1.00Paとした雰囲気中で熱処理を行ったが同様な効果が得られた。このように、純粋な酸素ガスの他、 O_2 に N_2 、He、Ne、Ar、Krのうちの1種以上を加えたガスが利用可能であり、圧力及び O_2 の分圧は、上述した圧力範囲で全て利用可能である。

【0023】又、GaN層5を低抵抗化するための金属層の厚さは、5～3000Åであることが望ましい。金属層の厚さが5Åより薄いと水素の引き抜き効果が弱くなり、300Åより厚いとp層、金属層界面に O_2 が供給されにくくなるからである。又、上記実施例では、発光素子10の発光層4はMQW構造としたが、SQWや $Ga_{0.48}In_{0.52}N$ 等から成る単層、その他、任意の混晶比の4元、3元系のAlGaInNとしても良い。又、p型イ純物としてMgを用いたかベリリウム(Be)、亜鉛(Zn)等の2族元素を用いることができる。本発明は従来の透光性の金属電極を用いる場合はもちろん、フリップチップタイプのように厚い電極を用いる場合にも適用できる。又、本発明はLEDやLDの発光素子に利用可能であると共に受光素子にも利用することができる。本実施例では、p型GaN層5を低抵抗化した後、金属層9を除去したが、この金属層9を除去することなく、例えば、金属層9と同一金属やオーミック性が得られる異種金属等を積層して透明電極を構成しても良い。また、金属層9を除去することなく、オーミック性が得られる同種又は異種の金属から成るフリップチップタイプの厚い金属電極を形成しても良い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な実施例に係わるGaN系化合物半導体素子の構造を示した模式的断面図。

【図2】本発明の具体的な実施例に係わるGaN系化合物半導体素子の特性を測定するために用いられたサンプルの構成を示した模式的斜視図。

【図3】キャリア濃度と熱処理温度との関係を示した特性図。

【図4】導電率と熱処理温度との関係を示した特性図。

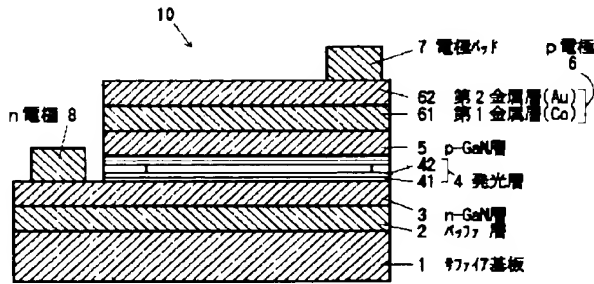
【符号の説明】

- 1 サブストライア基板
- 2 パラフィン層

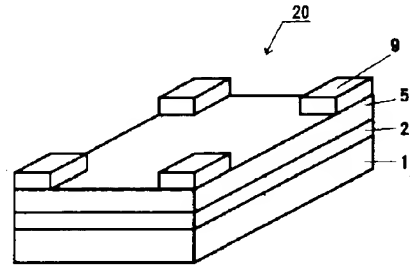
3 n型GaN 層
4 発光層
5 p型GaN 層
6 p電極
7 電極ハット
8 n電極

9 金属層
10 発光素子
41 バリア層
42 井戸層
61 第1金属層
62 第2金属層

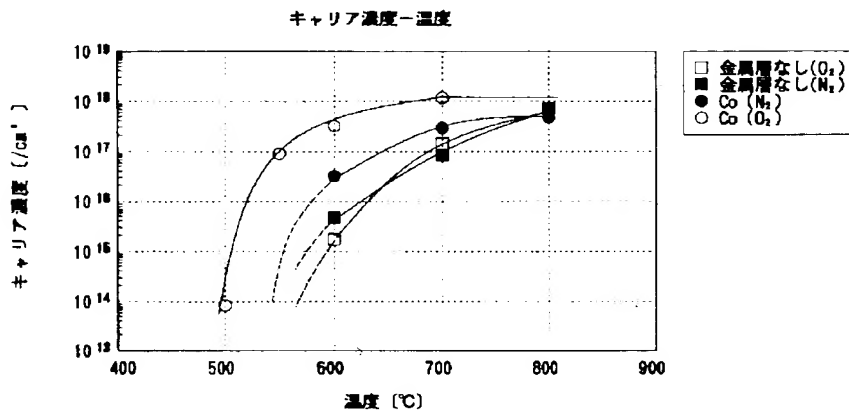
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

